



19 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**  
10 **DE 101 23 665 A 1**

51 Int. Cl. 7:  
**D 21 C 3/00**

21 Aktenzeichen: 101 23 665.4  
22 Anmeldetag: 14. 5. 2001  
43 Offenlegungstag: 21. 11. 2002

DE 101 23 665 A 1

71 Anmelder:  
Friedrich-Schiller-Universität Jena, 07743 Jena, DE

72 Erfinder:  
Ondruschka, Bernd, Prof.Dr., 04109 Leipzig, DE;  
Nüchter, Matthias, Dr.rer.nat., 04347 Leipzig, DE;  
Tied, Antje, Chem.-Ing., 07743 Jena, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

54 Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus lignocellulosehaltigen Ausgangsstoffen

57 Cellulose wird überwiegend aus Holz und Baumwolle gewonnen und erfordert aufwendige, kostenintensive Mehrstufenverfahren, einschließlich der umweltverträglichen Aufbereitung von Abprodukten. Es besteht folglich weltweit ein großer Bedarf nach einem universell einsetzbaren Verfahren, mit dem Cellulose unter wesentlich geringerem Aufwand, möglichst effizient, ökologisch vertretbar aus lignocellulosehaltigen Ausgangsstoffen (nicht nur Holz oder Baumwolle) hergestellt werden kann. Erfindungsgemäß erfolgt ein oxidativer Celluloseaufschluss mit einer katalysatorhaltigen Wasserstoffperoxidlösung, wobei ein Teil der in Lösung gehenden Reaktionsprodukte sofort zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Damit ist der Anfall von nachzubehandelnden Abprodukten und Abwasser stark verringert. Die Erfindung dient zur Herstellung von Cellulose, die beispielsweise in der Papierindustrie, in der Medizintechnik, in der Lebensmittelindustrie, in der Chemie-, Pharma- und Kosmetikbranche sowie in der Bauindustrie, Verwendung findet.

DE 101 23 665 A 1

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus lignocellulosehaltigen Ausgangsstoffen.

[0002] Cellulose ist für zahlreiche Industriezweige ein wichtiger Ausgangsstoff. Größter Abnehmer ist trotz des ständig steigenden Einsatzes von Altpapier nach wie vor die Papierindustrie, die heute die verschiedenartigsten Papiersorten und -qualitäten für eine Vielzahl von Anwendungen produziert. Ein weiterer Teil der Celluloseproduktion wird von der chemischen Industrie für Zwischenprodukte, Regeneratfasern, Celluloseestern und Celluloseethern verbraucht. Einsatzbereiche sind die Medizintechnik, die Lebensmittelindustrie sowie die Pharma- und die Kosmetikbranche. Die Bauindustrie nutzt reine Cellulose als Isoliermaterial und Verstärkungsmaterial in Verbundwerkstoffen sowie Cellulosederivate als Zuschlagstoffe für unterschiedliche Einsatzbereiche (z. B. G. Wegener "Die Rolle des Holzes als Chemierohstoff und Energieträger, Teil 2: Verwertungsmöglichkeiten für Cellulose, Polyosen und Lignin", Holz als Roh- und Werkstoff, 1982, 40, 209-214).

[0003] Papier bzw. papierähnliche Erzeugnisse zählen zu den ältesten Kulturgütern der Menschheit. Im Verlauf der Technikgeschichte wurden verschiedene Verfahren zum Aufschluss von Lignocellulosen und zur Gewinnung von Cellulose entwickelt und eingesetzt. Ausgangsstoff war in erster Linie Holz, aber auch andere Naturfasern, wie Baumwolle oder Lein bzw. Erzeugnisse daraus, wie beispielsweise Lumpen, wurden zur Herstellung von Papier und Cellulose genutzt (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1975, Bd. 9, 184-191, s. a. dort zitierte Literatur).

[0004] Die Nutzung von Holz setzt große Vorräte an diesem vergleichsweise langsam nachwachsenden Rohstoff voraus, ein Fakt, welcher in der Vergangenheit weniger bedeutsam war, jedoch unter nachhaltigen Gesichtspunkten immer mehr in den Vordergrund rückt.

[0005] Die Herstellung der Cellulose erfolgt heute zu weit über 90% aus Holz und Baumwolle und erfordert ein mehrstufiges Verfahren. Der erste Schritt ist hierbei in aller Regel nach dem Entrinden die mechanische Zerkleinerung des Ausgangsmaterials, beispielsweise durch Schleifen, Raspeln oder genutzt (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1975, Bd. 9, 184-191, s. a. dort zitierte Literatur).

[0006] Im zweiten Schritt wird durch chemischen Aufschluss der Lignocelluloseverbund, welcher die Festigkeit des Werkstoffes Holz gewährleistet, gespalten. Die Cellulose verbleibt als fasriger Rest, während das Lignin, die Hemicellulosen und weitere Holzbestandteile in Lösung gehen. Zur Durchführung dieses chemischen Aufschlusses werden eine Reihe von Verfahren beschrieben, von denen jedoch lediglich das Sulfat- oder Kraftverfahren (z. B. US 6,153,052; US 5,635,026; US 5,683,911; US 5,522,958) und das Sulfitverfahren (z. B. US 4,767,500; US 4,213,500) - beide mit anorganischen Aufschlusschemikalien - technische Bedeutung erlangt haben. Dabei arbeitet das Sulfitverfahren (ca. 10-15% der Weltzellstoffproduktion) mit einer Calciumhydrogensulfit-Aufschlusslauge, während beim Sulfat-(Kraft-)Verfahren (ca. 85% der Weltzellstoffproduktion) eine Kochlauge aus Natriumsulfid unter Zusätzen von Natriumhydroxid, Natriumcarbonat und Natriumsulfat zum Einsatz kommt (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1975, Bd. 9, 184-191; siehe auch dort zitierte Literatur).

tur).

[0007] Weiter intensiv bearbeitete Aufschlussverfahren, wie Acetosolv-, Natural Pulping- und Formacellverfahren (WO 96/35013; US 5,385,641; US 5,074,960; US 5,431,781) mit einer Kombination von organischen Carbonsäuren, wie Ameisensäure und Wasserstoffperoxid, sowie Organocell- oder Organosolv-Verfahren (US 5,470,433; US 5,595,628; S. Asiz, K. Sarkanen "Organosolv pulping. A review", Tappi J., 1989, 72, 169-175) (Lösen des Lignins in einem organischen Lösungsmittel bzw. -gemisch in Gegenwart von Natronlauge) konnten sich bisher großtechnisch nicht durchsetzen.

[0008] Nachteilig an allen diesen Verfahren ist der hohe Chemikalienbedarf, welcher aus ökonomischen und ökologischen Gründen eine konsequente Aufarbeitung der Kochlauge erfordert.

[0009] Die industriell genutzten Aufschlussverfahren benötigen relativ hohe Temperaturen (130°C-180°C), daraus resultierende Drücke sowie vergleichsweise lange Prozesszeiten (Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. überarbeitete und erweiterte Auflage, Verlag Chemie, Weinheim 1975, Bd. 9, 184-191; siehe auch dort zitierte Literatur). Das Bleichen ist der dritte Schritt der Celluloseherstellung, wobei keiner der bislang bekannten Prozesse auf diesen Verfahrensschritt verzichten kann. Dabei wird in aller Regel ein mehrstufiges Bleichverfahren angewendet.

[0010] Bis in die Gegenwart wird dabei mit Chlor bzw. Chlorverbindungen gearbeitet, was sowohl bei der Laugen- aufarbeitung als auch bei der Sicherung der Produktqualität durch das Entstehen von chlorierten Dibenzodioxinen bzw. -furanen und anderen umweltrelevanten Chlorverbindungen zu großen Problemen führt. Dabei ist für das Sulfatverfahren heute eine chlorfreie Bleiche Stand der Technik (US 5,658,429; US 5,645,688; US 5,683,911), aber aus Kostengründen noch längst nicht durchgehend eingeführt.

[0011] Neben den Hauptsystemen, wie Hackwerk, Kocher und Bleichkesseln, umfasst jede Anlage zur Celluloseherstellung weitere Nebenanlagen für die Aufarbeitungsschritte der Ablaugen, zur Abgasbehandlung und zur Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien.

[0012] Gleiches gilt für Verfahren mit organischen Aufschlusschemikalien, auch hier ist eine Rückgewinnung der Aufschlusschemikalien aus ökonomischen Gründen unvermeidbar. Die Folge sind wiederum investitionsintensive Nebenanlagen (vor allem Destillationenanlagen).

[0013] Obwohl ein bedeutender Teil der in der Papierindustrie eingesetzten Rohstoffe durch Recycling bereitgestellt wird, kann auf Grund von Aufarbeitungsproblemen nur ein Teil des Recyclates für hochwertige Produkte genutzt werden, während der überwiegende Teil für Einmalhygieneartikel und andere, weniger wertschöpfende Anwendungen genutzt wird. Für medizinische Produkte und Spezialanwendungen ist der Einsatz von Reincellulose unabdingbar. Es besteht folglich weltweit ein großer Bedarf nach einem weitgehend universell einsetzbaren Verfahren, mit dem Cellulose unter wesentlich geringerem Aufwand als bisher möglichst effizient und ökologisch vertretbar hergestellt werden kann.

[0014] Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zu Grunde, eine vergleichsweise aufwandgeringe, umweltschonende und nachhaltige Gewinnung von Cellulose aus lignocellulosehaltigen Ausgangsstoffen (nicht nur Holz oder Baumwolle) zu ermöglichen.

[0015] Erfindungsgemäß wird der Lignin-Cellulose-Verbund in einem Oxidationssystem aufgeschlossen, indem die aufbereiteten und zerkleinerten lignocellulosehaltigen Ausgangsstoffe der Wirkung bei einer Temperatur oberhalb von 50°C der Wirkung einer Wasserstoffperoxidlösung in Ge-

genwart eines Oxidationskatalysators, beispielsweise eines Übergangsmetallats, ausgesetzt werden. Es wurde überraschend festgestellt, dass in diesem Oxidationssystem der Celluloseaufschluss vollständig und ohne die bei bekannten und eingangs erwähnten Verfahren erforderlichen Aufschluss-Chemikalien erfolgt. Ein Teil der in Lösung gehenden Reaktionsprodukte oxidiert sofort zu Kohlendioxid und Wasser, wodurch sehr viel weniger nachzubehandelnde Abprodukte und Abwasser anfallen. Somit werden bei der erfindungsgemäßen Cellulosegewinnung nur im geringen Maße Chemikalien benötigt, der Prozess ist säure- und chlorfrei und es fallen lediglich die vorgenannten Nebenprodukte an. Es müssen keine Ablaugen, Säuren oder eingesetzte Lösungsmittel mit aufwendigen Methoden nachbehandelt werden. Das Oxidationssystem mit dem Katalysator kann in einem Kreislaufsystem für weitere Reaktionszyklen genutzt werden und eine Entsorgung des Abwassers ist im wesentlichen ohne zusätzliche Behandlung über kommerziell verfügbare Kläranlagen möglich.

[0016] Der oxidative Celluloseaufschluss gelingt bereits bei Reaktionstemperaturen oberhalb von 50°C und in einem Druckbereich bis 5 bar, wobei der Energieeintrag sowohl durch kommerzielle Heizungssysteme, basierend auf Öl, Gas, Elektrizität, Dampf etc., als auch dissipativ (Hochfrequenzeinwirkung) erfolgen kann. Höhere Temperaturen beschleunigen zwar die Reaktionen, erfordern jedoch einen größeren Aufwand bei der Steuerung der Verfahrensparameter. Als zweckmäßig hat sich eine Reaktionstemperatur in einem Bereich um 100°C erwiesen.

[0017] Im Gegensatz dazu erfordern die genannten industriell genutzten Aufschlussverfahren Temperaturen im Bereich von mindestens 130°C bis 180°C (bei höheren Temperaturen würden sich die Holzbestandteile zersetzen), entsprechend höhere Drücke sowie erheblich längere Prozesszeiten. Darüber hinaus kommen diese Verfahren nicht ohne eine nachfolgende Bleichreaktion aus. Ein solcher Zusatzschritt entfällt bei dem erfindungsgemäßen Verfahren durch einen vollständigen Celluloseaufschluss im vorgeschlagenen Oxidationssystem.

[0018] Ein großer Vorteil der Erfindung ist weiterhin, dass die Cellulosegewinnung nicht auf Holz oder Baumwolle als Ausgangsstoffe beschränkt ist, sondern dass mit dem vorgeschlagenen oxidativen Celluloseaufschluss bei – wie Laborergebnisse zeigen – im wesentlichen vergleichbarer Produktqualität und Ausbeute auch andere lignocellulosehaltige Ausgangsstoffe, beispielsweise Bambus, Getreide-, Mais-, Reis- und Rapsstroh sowie Miscanthus, Hanf, Lein, Bagasse und/oder sogar lignocellulosehaltige Abfälle, welche beispielsweise in der Fahrzeugzulieferindustrie anfallen, effizient eingesetzt werden können.

[0019] Der oxidative Celluloseaufschluss ist sowohl in einem kontinuierlichen Prozess als auch bei diskontinuierlichem Betrieb (Batchverfahren) möglich.

[0020] Die Vorteile der Erfindung erlauben eine vergleichsweise sehr viel aufwandgeringere, umweltschonende und nachhaltige Cellulosegewinnung, vor allem auch unabhängig von bestehenden sowie insbesondere auf Grund der bisher immens erforderlichen Abprodukt- und Abwasserbehandlung sehr komplexen Produktionsanlagen. Vielmehr bietet sich hier ebenfalls eine Produktion in kleinen und umweltverträglichen Herstellungsanlagen an. Die Variation der Prozessparameter, insbesondere Katalysatorart und -menge, Reaktionszeit, Temperatur und Konzentration des Oxidationsmittels, erlaubt die Steuerung der Eigenschaften der resultierenden Cellulose, wie Aufschlussgrad, Weißgrad und Faserlänge, über einen großen Bereich. Auf Grund der genutzten Verfahrensparameter kann der Prozess sowohl als diskontinuierlich als kontinuierlich durchgeführt werden.

[0021] Die Erfindung soll nachstehend anhand von laborativen Ausführungsbeispielen näher erläutert werden.

#### Ausführungsbeispiel 1

[0022] In einem 1,5 l Sulfierkolben mit mechanischem Rührer, Rückflusskühler und Metallthermosensor werden 20 g Gerstenstroh, 2 g Übergangsmetallat und 300 ml 30%iges Wasserstoffperoxid vorgelegt. Die Reaktionsmischung wird mittels eines elektrischen Heizmantels zum Sieden erwärmt und sechs Stunden unter Rückfluss gerührt. [0023] Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird die verbleibende Cellulose im Vakuum filtriert, mit 1,5 l Wasser gewaschen und der Filterkuchen an der Luft getrocknet. Ausbeute: 50% bez. auf Weizenstroh, Kappa-Zahl: 1,6

#### Ausführungsbeispiel 2

[0024] In einem 1,5 l Sulfierkolben mit mechanischem Rührer, Rückflusskühler und faseroptischen Temperatursensor werden 40 g Weizenstroh, 4 g Übergangsmetallat und 500 ml 30%iges Wasserstoffperoxid vorgelegt. Die Anordnung wird in einem Mikrowellensystem ETHOS (MLS GmbH Leutkirch) montiert und für vier Stunden unter Rühren bestrahlt. Die Leistung beträgt dabei bis zum Erreichen des Siedepunktes 750 W und wird danach auf 400 W reduziert.

[0025] Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches wird die verbleibende Cellulose im Vakuum filtriert und mit 3 l Wasser gewaschen. Ausbeute: 50% bez. auf Weizenstroh, Kappa-Zahl: 2,6

#### Ausführungsbeispiel 3

[0026] In einem 50 l Reaktionsgefäß mit Dampfheizschlange, mechanischem Rührer, Rückflusskühler und Thermosensor zur Temperaturmessung werden 7 l Wasser vorgelegt. Dazu gibt man unter Rühren 1,2 kg Holzspäne und weitere 15 l Wasser sowie 100 g Übergangsmetallat in 500 ml Wasser.

[0027] Das Gemisch wird unter ständigen Rühren mit Heizdampf zum Sieden erwärmt und im Verlauf von mehreren Stunden mit 5,4 l Wasserstoffperoxid (35%) versetzt. Nach Abstellen des Rührers und Abkühlung schwimmt die entstandene Cellulose auf der Reaktionsmischung, welche über das Bodenventil abgelassen wird. Die verbleibende Cellulose wird mit 20 l Wasser gewaschen, filtriert und auf dem Filter nochmals mit ca. 30 l Wasser gewaschen.

[0028] Der Filterkuchen wird zerkleinert und an der Luft getrocknet. Die Ausbeute beträgt 50% bez. auf eingesetzte Bambusspäne. Kappa-Zahl: 1,05

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus lignocellulosehaltigen Ausgangsstoffen, bei dem die aufbereiteten Ausgangsstoffe, beispielsweise durch Schleifen, Raspeln oder Häckseln, für eine Cellulose-Aufschlussmischung mechanisch zerkleinert werden, die Cellulose-Aufschlussmischung erwärmt wird und eine Behandlung mit Wasserstoffperoxid erfolgt, **dadurch gekennzeichnet**, dass die zerkleinerten Ausgangsstoffe zum Zweck eines oxidativen Celluloseaufschlusses bei einer Temperatur oberhalb von 50°C, vorzugsweise bei einer Temperatur von ca. 100°C, ohne weiteren erforderlichen Zusatz von Aufschluss-Chemikalien der Wirkung einer Wasserstoffperoxidlösung in Gegenwart eines Oxidationskatalysators, beispielsweise eines

Übergangsmetallats, ausgesetzt werden.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur für den oxidativen Celluloseaufschluss mittels konventionellem Energieeintrag durch Heizungssysteme, basierend auf Öl, Gas, Elek- 5 trizität, Dampf etc., erzeugt wird.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur für den oxidativen Celluloseaufschluss mit einem Energieeintrag durch Hoch- 10 frequenzeinwirkung erzeugt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der oxidative Celluloseaufschluss in einem Druckbereich von 0 bis 5 bar durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Oxidationskatalysator für den oxidativen Celluloseaufschluss in einem Kreislaufsystem 15 wiederverwendet wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der oxidative Celluloseaufschluss in einem kontinuierlichem Prozess durchgeführt wird. 20

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der oxidative Celluloseaufschluss in einem diskontinuierlichem Prozess (Batchverfahren) durchgeführt wird.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass als lignocellulosehaltige Ausgangsstoffe außer Holz und Baumwolle auch Bambus, Getreide-, 25 Mais-, Reis- und Rapsstroh sowie Miscanthus, Hanf, Lein, Bagasse u. a. oder lignocellulosehaltige Abfälle für den oxidativen Celluloseaufschluss verwendet werden. 30

35

40

45

50

55

60

65

**Patent/Publication: DE10123665A1 Recovery of cellulose from ligno-cellulosics, exposes hot pulped material to hydrogen peroxide and transition metal oxidation catalyst**

## Bibliography

### DWPI Title

Recovery of cellulose from ligno-cellulosics, exposes hot pulped material to hydrogen peroxide and transition metal oxidation catalyst

### Original Title

Verfahren zur Gewinnung von Cellulose aus lignocellulosehaltigen Ausgangsstoffen

### English Title

Recovery of cellulose from ligno-cellulosics, exposes hot pulped material to hydrogen peroxide and transition metal oxidation catalyst

### Assignee/Applicant

Standardized: **UNIV SCHILLER JENA**

Original: Friedrich-Schiller-Universität Jena

### Inventor

Ondruschka Bernd Prof.Dr.; Nüchter Matthias Dr.rer.nat.; Tied Antje Chem.-Ing.

### Publication Date (Kind Code)

2002-11-21 (A1)

### Application Number / Date

DE10123665A / 2001-05-14

### Priority Number / Date / Country

DE10123665A / 2001-05-14 / DE

## Abstract

### Abstract

Oxidative cellulose breakdown is carried out at 50 deg C-100 deg C, preferably at the higher temperature, using hydrogen peroxide solution in the presence of an oxidation catalyst, e.g. a transition metal. No other chemicals are required to promote decomposition. Preferred features: The required temperature is reached using an e.g. oil-, gas, electricity, steam or high frequency heating system. Reaction takes place at 0-5 bar. The oxidation catalyst is recirculated for re-use and the process operates continuously or in batches. The ligno-cellulosic feedstock, apart from wood and cotton, comprises bamboo, cereals, maize, rice, and rape straw, miscanthus, hemp, flax, bagasse or other cellulosic wastes.

### German Abstract

Cellulose wird überwiegend aus Holz und Baumwolle gewonnen und erfordert aufwendige, kostenintensive Mehrstufenverfahren, einschließlich der umweltverträglichen Aufbereitung von Abprodukten. Es besteht folglich weltweit ein großer Bedarf nach einem universell einsetzbaren Verfahren, mit dem Cellulose unter wesentlich geringerem Aufwand, möglichst effizient, ökologisch vertretbar aus lignocellulosehaltigen Ausgangsstoffen (nicht nur Holz oder Baumwolle) hergestellt werden kann. Erfindungsgemäß erfolgt ein oxidativer Celluloseaufschluss mit einer katalysatorhaltigen Wasserstoffperoxidlösung, wobei ein Teil der in Lösung gehenden Reaktionsprodukte sofort zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert. Damit ist der Anfall von nachzubehandelnden Abprodukten und Abwasser stark verringert. Die Erfindung dient zur Herstellung von Cellulose, die beispielsweise in der Papierindustrie, in der Medizintechnik, in der Lebensmittelindustrie, in der Chemie-, Pharma- und Kosmetikbranche sowie in der Bauindustrie, Verwendung findet.

## Classes/Indexing

### IPC

IPC Code(1-7) **D21C 3/00**

(7)

Current IPC-R	Invention	Version	Additional	Version
Advanced	D21C 3/00	20060101	-	-
Core	D21C 3/00	20060101	-	-
Subclass	-	-	-	-